10 种出關公開

⑩公開特許公報(A)

昭61-211305

@Int_Cl,

验别記号

庁内整理番号

國公開 昭和61年(1986)9月19日

C 08 F 8/42 B 01 J 20/26 7167-4J 7106-4G

紫査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

99年明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

旬特 夏 昭60-52357

登出 頭 昭60(1985)3月18日

砂発明者 伊藤

X -

四日市市東邦町1署地 三菱油化株式会社技術開発研究所

内

仍确明者 芝野、

320

四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所

内

⑪出 閱 人 三菱油化株式会社

個代 瑆 人 弁理

弁理士 中谷 守也

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

691. AH

1.発明の名称

高級水性ポリマーの製造法

2.特許請求の範囲

1) カルポキシル基及びブ又はカルポキシレート基を含有する高級水性ポリマーを、水の存在下で一般式

X RSI Yn

(式中、Xは高級水性ポリマーの官能遊と反応 しりる官能遊を示し、Rは有機遊を示し、Yは 加水分解性遊を示し、nは1~3の整数を示す。) で表わされるシランカップリング期で処理すると とを特徴とする高級水性ポリマーの製造法。

2) 高級水性ポリマーが、アクリル歳及び/又はメタクリル酸にもとづくカルポキシル衛及び/又はアルカリ金属のカルポキンレート益を含有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の評細な説明

(a) 発明の目的

本発明は欧水速度が速く、かつ欧水グル強度の 高い高股水性ポリマーの製造法に関する。

(虚禁上の利用分野)

本発明の製造法で得られる高級水性ポリマーは、 多量の水を短時間に吸水して影視するが、水に不 高であり、かつ吸水して影視したポリマーゲルの 態度が高いから、各種の吸水性材料又は吸水して 影視した状態で使用する各種の材料等の製造に有 別に使用することができる。

(從來技術)

この程の吸水材料の上記の欠点を改善するもの

として、近年、西欧水性の包々の百分子材料が投口されている。たとえば、でんののグラフト立合体(特公用 5 3 - 4 6 1 8 8 号公银な)、セルロース整性体(特別用 5 0 - 8 0 3 7 6 号公银等)、水砂性百分子の類的物(特公用 4 3 - 2 3 4 6 2 号公银等)、自己類相因アクリル設アルカリ金口紅ポリマー(最公路 5 4 - 3 0 7 1 0 号公银等)等が投口された。

一般に、烈水性口合体の水への分位性、可以性、 又は吸水温度等を向上させる目的で、温水性口合

本別明省なは、前記の問題点を紹典するために ① か研究を登れたは無、カルボウンル茜及び/又 はカルボヤンレート茜を合称する高級水空ボリマ 一を、特定のシランカップリング別で処理すれば、 容品にその目的を遮脱できるととを知り、本類別 に到却したのでるる。

X R S 1 Yn (1)

(式中、Xは高級水性ポリマーの可能的と反応 しりる官能勘を示し、Rは有認的を示し、Yは 加水分泌性的を示し、nは1~3の強敵を示す。) で収わされるシランカンブリング刑で処理すると と生物敵とする方法である。

本角別の製造法にかける原料の高級水性ポリマーとしては、カルボヤンル語及び/又はカルボヤンレート語を含有する高級水性ポリマーであれば、なんでも使用することができる。かかる高級水性

你にソルビタンモノステアレートのの界面后性別、 中切発性反化水源又はステアリン成カルシウム 御 末等を添加して、立合体設固を避水化する方法が 知られているが、この方法を心吸水性ポリマーに 超用した均合には、水へのどく初期の分改性が改 むされるものの、

及水運程の向上効及があるより

母 できず、
むしろかえつて。
むきと。
を生ぜしめる欠点があつた。

マた、高級水性がリャーの吸水辺紅を図めるために、類隔密紅を高めてポリャーの周水性を低下させることも知られているが、この万法は吸水迎程をや中向上させることができるが、その向上効果が回びといえず、かえつて逆に吸水能を珍しく低下させる欠点があった。

(路明が肩夾せんとす間四点)

本質別は設水速度が速く、かつ設水ボリマーグル 短距の高い石段水性ポリマーを容易に図泡する方法を提供しようとするものできる。

(6) 短男のむ異

(岡口点の炒魚子段)

ポリマーの例としては、たとんピアクリル瓜(塩) 双合作、メタクリル配(返)公合体、アクリル配 (切)/メタクリル殴(塩)共口合作、でん物/ アクリル畝(塩)グタフト共口合体、でん物/ア クリル国エステルグタフト共ご合体のケン化的、 てん母/メタクリル段メテルグラフト共口合作の ケン化物、メタタリル取メテル/印段ビニル共立 合体のケン化物、アクリル取メテル/卵取ビニル 共 食合体のケン化物、 でん物/アタリロエトリル グタフト共風合体のケン化物、でんぽ/アタリル アミド. クタフト共区合体のケン化物、でん強/ アクリロニトリル・2 - アタリルアミド・2 - メ チルプロパンスルホン兪グタフト共宜合体のケン 化物、でん物/アクリロコトリル/ビニルスルホ ン配グラフト共気合体のケン化物質の各位合体の 恐恐怖、さらにアクリル殴で恐殺されたポリエチ レンオ中シド、ナトリウムカルポキシメテルセル ロースの架船物袋がるげられる。又た防配のアク リル酸(塩)やメタクリル酸(塩)の豆合作(共 江合体を含む)は、アクリル殴(塩)やメタクリ

。 ル酸(塩)に、生成吸水性ポリマーの性胞を低下させない短題の①のマレイン風(塩)、イタコン酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド
-2-メテルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンイルエタンスルホン酸、2-ヒドロマンエテルアクリレート、又は2-ヒドロマンエテルメタクリレートのコー・ファーを共口合させた共口合体であつてら②文えがない。

本照明における高級水性ポリマーのシランカップリング別による処型は、水の存在下で行金わせるのを必須とする。水の不存在下でションカップリング別処理をしても所期の目的を幻成することがでりない。

その水の存在下のションカップリング網処型は 図々の図板において改協するととができる。その でた、本質別の取得の高級水性ポリマーがカル ポウンレート図するわち収図の場合としては、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金口収図のもの、マグネンウムやカルンウム等のアルカリ土和金口 地型ながもげられるが、分に好なしいのはアルカリ金口収図のものである。

本別別の組造法で用いられる的配の一度文(I)で 取わされるシランカンブリンク別にかける官館若 Xとしては、たと足はグリンジル結、アミノ哲及 びメルカブト茲などがあげられ、它た加な分別性 基Yとしては、たと足はアルコマン語及びアセト マン誌などがあげられる。そのシランカツブリン グ別(I)の具体例としては、アークリンドマンブロ ビルトリメトウシンラン、アークリンドマンブロ

処理関係のとしては、たとえば商級水性ポリマー の位別物にシタンカップリンタ羽と水との路合物 を報加して加励して水を凝悶させてもよいし、商 級水性ポリマー粉束を不俗性溶鉱中に弱加してス ヲリー欲とし、Cのスタリーにンランカンブリン 夕利と水の函合物を添加して政流下に加瓜処理す るか、若しくは前妃のスラリーにシランカンプリ ング剛と水の図合物を添加して、水及ぴ不積倒印 証を顧問させても上い。また、髙殿水陰ポリマー の段益工型で得られた高級水性ポリマー及び水を 含有する反応生成液化、直線にシランカップリン 夕剤を露加して、 包酰下化加助するか、 変しくは **レランカップリング団を兪加した皮形生感似を加** 効して展現ちせてもよい。これらの各符合にかい て、シランカップリンク則ととらに、さらに一位 的にシタノール紹合組織として知られているジブ テルナナツラウリレート、ツブテルナブジアセテ ート、ツブテルナナツォクトエート等を協加して 処理をすれば、より効果的に飲水速度の温い高酸 水性ポリマーとすることができる。

前記の各処型において位用する不恰性容配としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール図: アセトン、メテルエテルケトンののケトン母: ジェテルエーテル、ジブテルエーテル、ジオマサン、テトラヒドロフラン等のエーテル図: コーペンタン、ローペマレン、ショーペンサン、ペンセン、トルエン、マロースなるので、近代なるので、エテレンジクロライドののハロダン化版化ななののがあり

前記の処型にかけるションカップリンク別の位用企は、応吸水性ポリマーの記型、存在せしめる水の企、不居住耐証の記録及び企等によっても多少公全つてくるが、必な、応吸水性ポリマーに対して0.001~10.0で企業、好ましくは0.01~3でである。何位用企が少なすびると吸水盗匪及びケル知取の向上効果がわられなくなるし、多すであと処理のポリマーの吸水能が低下する。

また、前記の処型にかいて存在せしめる水のΩは、高吸水性ポリマーに対して 0.5~300 Ω Ω & 、

処理反応が過行しやすくなる度面にかいて、取扱 う物質性が多くなり、質性等の容額効率が高くな り、処理コストが高くなるなど、工質的に不知と なる。

ッタンカップリング刺と併用することのある前 図のシラノール自合協威の使用企は、シランカッ プリング別に対して、過常 0.1 ~ 500 登録 5、好 セレくは 1 ~ 100 登録 5 である。

本党明にかける水の存在下のシランカップリング別による処理品配は、シタンカップリング剤の 知点、不信性容能の制配と立、水の存在立、及び 高級水性ポリマーの勧烈なによっても品をり、一 彼に一致的に須定でなないが、通常20~180℃、 好ましくは30~160℃の短回から迎立に過定される。

(交換例以)

以下に、高段水性ポリマー風迎例及び窓扇列をなけてもらに伸出する。

西風水性ポリマー 頭近例 1

特週昭 5 9 - 236885分公報の契陥例1 にらと

好立しくは 5 ~ 100 取合をである。水の合が少なナぎると、 な風水性ポリマーが処理時に庭園牧園にならないために、 シランカップリング別との反応が有効に迫行せず、 処型に及む間を要するなど、工具的段端上の不別となる。 また、 水の合が母すぜると、 ねられるポリマーのグル 短度が向上するが、 シタンカップリング別による吸水 辺底の向上 効 足が低下し、 母母のシタンカップリング別が必要になるし、 ポリマーの吸水能も低下する。

前記の処理にかいて仅用する不活性智性は、1 記記を用いてもよいし、2 記以上を迅度に併用し てもよい。不合性智能の位用公は、高級な性がリ マーの和四や不活性認能の和回等によっても内な るが、高級な性がリマーに対して、過常 10~5000 立むが、好なしくは 5 0~ 500 な公野である。不 他性超数の位用公が少ないと、処理にかいて 2 録 り物質公が少なくなり、処理の等の容別効率が よくなるか、処理の高級な性がリマーの分徴性 が尽くなるために、処理反応が存効に過行しなく なる。なた、不行位部的の位用公が少すると、

づむ四段水性ポリマーを超速した。

ナをわち、心神心、心にや却然、心思计、丹泉 ガスの入留を付近した容良18の四つ口丸感フラ スコに、シクロヘマサン 375 8 を入れ、ソルビタ ンモノステアレート 4.5 8 を設加して軽弱させた のち、塩以ガスを吹き込み、耐容虚忍を退出した。 別に、容益 800 私のフラスコ中でアクリル回76 8を外部より次冷しながら、これに水 201 8 尺層 **烤した 31.2 8 の 資性ソーダを加え、 カルダキシル** 蓝の74.8 5を中和した。この場合の水に対するで ノマーவ配は30只受るに相当する。次いで、こ れに過感回カリゥ▲ 0.26 8を加えて罹腐させたの ち、密窓ガスを吹き込んで脳存風忽を退い出した。 前記の狙つロフタヌコの内容物に、この 500 al のフラスコの内容物を添加し、資料して分散させ、 出翁ガスをパプリングさせながら簡裕によりフラ メコ内風を丹弧させたところ、 8 0 で付近に過し てから内盤が魚鼠に上昇し、は十分後には75℃ に遠した。次いて、その円温を60~65℃に扱 押し、かつ収申しながら4時間及応させた。なか、 **和押仕 250 rpm で行なつた。**

4時間及応させた役位枠を停止すると、 殴倒ポリマー粒子がフラスコの底に 広隠したので、 デカンテーション でシクロヘキサン相と容屈に分位できた。 分位した殴倒ポリマーを憩を速勢に移し、80~90℃に加口して付恐したシクロヘキャン及び水を競去したととろ、 さらさらとした容易に 分砕できる机を含む粉取ポリマーが待られた。

高級水性ポリマー四途例2

特公昭 5 4 - 30710 分公頃の契縮例 1 にもと づき高吸水性がりゃーを経速した。

ナなわち、危控数、配配合却数、関下ロート、 図家ガス切入行を付した 500 ピの四つ口丸盛フタ スコにローへキサン 228 配を入れ、ソルビタンゼ ノステアレート 1.8 8 を設加して恣いさせたのち、 也窓ガスを吹む込んで容存配録を退出した。

別に、三角フタスコ中でアクリル配308を外野より水やしたがら、これに次388に節婦した13.18の間配858荷蚀ソーダの水溶散を加えて、カルボキンル誌の758を中却した。水和中のや

庭殿水性ポリマー四道例4

報開昭 5.2 - 26886 母公園の窓舶例 9 にもと づき高級水性がリマーを製造した。

すなわち、168のトクロロコシでん物及び1168の水を、松枠館、血密吹を込みで、温泉外を何、 足た反応節に仕込み、温泉気配下で80℃で1時 間段件した。得られたでん労权を30℃に冷却し たのち、188のアクリル酸、168のアクリル ノマー 函配は 4 5 立立 全つた。次いで、過配 取カリクム 0.1.8 を加えて容殊したのち、 四章 オ ス全吹自込んで、忍容する図案を追い出した。

政開昭61-211305(5)

との三角フラスコの内容物を、上記の四つロフラスコに加えて分談させ、選ぶガスを少介すつ形入しながら、かつ他俗によりフラスコの内包を60~65で低切しながら、6時間反応を行なわせた。反応及は恐怖を労止するとび同様リマーを80~90では近年で超去した。年度はリマーは、355とした経過に必察化しりる気を含む浴をとして205れた。

高段な俗ポリマー製品例の

毎周昭 5 6 - 1 3 1 6 0 8 号公司の資前例.1 にらと づ日 高田水色ポリマーを図透した。

すなわち、アクリル図 8 0 月を密介 100 M のフ タスコに入れ、冷図しなから記律下に 22.6 C C C の の可性ソーダ水配収 5 8.7 月を削下して、アクリル 記の 8 0 5 を中加した。次いて、これに迫忽回カ

T ミド、 0.188のカルシウムオキシド、江合は経として 0.158 の過級配丁ンセニク A 及び 0.016 8 の江風観波ナトリクムを認加し、 4 0 ℃で 3 時間 紀押して百合させたととろ、反応はは努力位のひる白色圏体状態となつた。

初られた日色固体を 8 0 ~ 9.0 ℃で設圧速災 い 分野して汾末状にした。 この領京に 5 ら水段化ナ トリウムの水/メタノール配合習額(水対メタノ ール正公比 1 対 5) 1 4 5.5 8 を加え、四回下で 1 時間血性数、 8 0 ~ 9 0 ℃で設圧変数し、分砕し たところ、 多少福色を呈した資末ポリマーがわら

高級水性ポリマー頭迫例 5

特開昭 5 2 - 2.7 4 5 5 日公園の段舶例 3 代もと づいて召扱水盤ポリマーを図返した。

すなわち、邱陞ピエル608とアクリルログタル408に、江合財助別として過配化ペンソイル0.58を加足、とれを分改安定則として昭分タン化ポリピエルアルコール38を含む水300 脳中に分散せしめ、65℃でも時間以合反応させたのち、

生成ポリマーを炉過し、乾燥した。

次いで、このポリマー258を 800 ピのメタノールに加温感染させ、40g 町性ソーダ水記液を58.1 財威加して、80℃で5 時間ケン化度応させた。 皮応終了級のケン化物をメタノールで洗やしたのち、放圧は鋭して浴ぶ状ポリマーを紹介。

応吸水性ポリマー

回途例 8

特問昭58-71907号公憩のQ前例11にも とづè高級水性ポリマーを経近した。

すなわち、アクリル図308を関イオンな9.24 8に加え、35にこれに中和剛として紹配885 の次回化カリウム20.88とド、N'-メテレンビス アタリルアミド 0.008328とを周次に協加し、温 合つノマー設配70宜登のアクリルロカリタム 次値値(中和配785)を回回した。

との水が放を10℃に級協し、これに次1.0%に2,2°- アソビス(2- アミダノブロペン)二 世辺粒 0.20% 多を形分した秘紋を加え、肛ちに内 砂切1 0gの円向於反応船の感気因上に放下医風 させた(反応都壮予め10℃に優労してかいた)。

超近例3と同般にしてわられた症気ポリマーを 取料として使用し、そのほかは突縮例1と同様に して処理をし、症気ポリマーを移た。

只拉例 4 ~ 6

四逸例4~6と同心にして切られた各位以がリャーをそれぞれ以外として包用し、その場かは以協別1と同似にして処理をし、各位以ボリマーを初た。

空 締 例 7

超近例1と同切にして得られた可収ポリマーを 収砕として使用し、r-グリンド中ンブロピルト リット中ンションの使用公を 0.0524 8に変更し、 少クリンロージーローブテルナザを全く優加し ないで、そのほかは交施例1と同切にして処理を し、確録ポリマーを役た。

舞類例 8

図遊例2と同根にしてねられた佐魚ポリマーを 取以として使用し、そのほかは窓始例7と同様に して処型をし、佐瓜ポリマーを初た。

亞姆例 9

砂砂松に国合が開始され、 前し、国合磁で発相した弦紋ポリマーが得られ、 これを研砕して効束状ポリマーとした。

暨開昭61-211305(8)

寮施保1

前記の経過例1と関係の方法で得られた区録ボリマー208を300 配のナス区フラスコに加えた。次いで、シクロへ中サン858を加えてスタリーとした。 このスタリーを設押しながら水 458に 「ークリンド中シブロビルトリメト中シンタン0.02638及びシタクリン配 - シー n - ブテルナブ0.00488を移窓した組合放を超加し、 20個で約30分間設押した。次いで、 80 での他俗中にフラスコを設設し、108 でまで界温してから同他啓風度を保持しながら破圧して弱難定置させて、 ほいボリマーを得た。

契加例 2

空雄级3

製造例1と同級にしてわられた包含反応なから水を180 8 留出してむいた後の欲に、 r - クリンドキンプロピルトリメトキンンランを 0.2 2 1 8 添加し、 完分に退合したのちに、 8 0 での値俗に忍むし、 独俗処理を 106 で 文で丹返してから、 阿徳帝匹配を扱行したがら200円にして 麻姆吃回させて、 でのポリマーを得た。

野林纲10

超返例2と同機にして約られた立合反応なから水を308団出して約いた役の舷に、アータリンド中シブロビルトリメト中ッシランを0.0758低のし、光分に協合したのち、80℃の油浴に役のし、 値形温度を106℃をで昇回してから、 同油浴温度を扱うしなから終圧にして凝磨を固させて、

段始例11

超超例1と同級化して初られた砲線ポリマーを 原料として使用し、かつシランカップリンク別と してァー(2-アミノエテル)ディノブロビルト リメト4シシランを使用し、そのほかは突結例1 と同数にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

奨 油 例 1 2

到途例1と同似にして約られた既録ポリマーを 広科として使用し、かつシランカップリンタ那と してァークロロブロビルトリメト中ンシランを位 用し、その役かは資益例1と同級にして処理をし、 安級ポリマーを得た。

以上の各級投例で初られたポリマー及び各員箱例で得られたポリマーについて、下配の領水政水

市、 食塩水吸水館、 吸水遊鹿、 させ C 現役及び 殴水がル盟鹿の各域 放を行なった。 その 向乗は 口 1 取に示すと かりて のった。

A 細水吸水館

1 1 0 ヒーカーにポリマー約 0.5 8 及び縄水約 1 1 をそれぞれ秤貸して入れて協合してから、約 6 0 分間放電して水でポリマーを元分に感調させた。 次いで、 100 メッシュフルイで水切りをしたのち、その矿過被及を秤登し、下起式にしたがつ

て各時間毎の吸水館を求めて比叡する。

D 支衣它强度

ポリマー 0.5 8 モシャーレドとり、20 年の公 塩水をピペットで買下して翻加し、そのと30 で なと320 第生の対似を内眼で買べた。

E 吸水ゲル知取

ポリマーに自立の 200 倍 Q の 原水を加えて飲水せしめ、 役ちれた股水グルの到後力を钼で抑えるととによつて吸水グルの効度を即べて、 下記の描述したがつて評価した。

x : 8 5

Φ: ΦФ銀い

0:២ឆ

②: やや知い

@: # v

て純水吸水昭を貸出し

用水吸水館(8/8曲服)□仕込水①切一戸込夜①切 仕込ポリマー①切

B 众纪水吸水館

300 山のビーカードポリマー的 0.8 月及び日定
0.9 日日のの企送水内 200 月 をそれぞれ押日して
入れ、包含してから的 6 0 分間放配して、公紅水
によつてポリマーを充分に四間をせた。次いで、
100 メッシュフルイで水切りをしたのち、その戸
過 役切水丘を押日し、下足犬にしたがつて公絃水
及水館を貸出した。

Q超水吸水呢(8/9 個形)= <u>性內包打水几仞一戶過程介仍</u> 住品ポリマー①例

C 吸水湿度

200 がのビーカーにQEO.9 立立のの会性なを 内200 月平立して入れ、とれにポリマー的 0.5 月 を平立して低加し、分散させ、所定の合時間(1 分、3分、6分)分立してBEOをせた。所定の合 時間数に100 メンシュフルイでな切りをしたのか、 伊辺和立を平立し、上足Bにかける計算式によっ

1 1 概

n() = -	82 Ø	l †	食塩水吸水能	吸水速定(8/8 根腊)			112	数水ゲル短度
			(9/9 衛股)	1 5	3 %	5 A	現象	NAV ~ NA
超进网	1	1881.0	1 6 7.0	2 6.8	4 4.8	4 9.7	8.9	×
•	2	4 5 0.0	8 2.0	1 0.2	1 5.3	2 0.5	-	Δ
•	3	983.4	9 2.6	1 8.7	2 7.2	8 0.8		×~ △
	4	3 5 0.5	. 8 8.0	1 5.0	1 8.0	1 9.5	•	Δ~0
•	5	8 2 3.5	5 0.9	9.5	1 4.5	1 8.5	4485	⊙~©
	6	5128	7 5.0	1 5.5	1 9.5	2 1.0	6.5	×
長島伊	1	8 8 5.3	1 0 5.1	8 5.5	9 5.0	1 0 0.8	なし	0
	2	3 8 9.5	6 O.5	5 3.4	8 4.5	8 5.0	•	७~ ₺
	3	795.6	8 9.5	7 8.2	8 5.1	8 8.5	-	0~0
	4	S 9 5.2	5 5.3	2 0.5	8 4.5	8 6.0	-	. ③
σ	5	4 8 5.0	8 0.8	2 5.5	3 0.5	3 5.6	-	0
•	6	4 4 0.B	6 8.0	5 6.0	5 7.5	8 9.0	-	0
	7	20 0 5 0.5	1025	9 0.5	9 2.5	9 3.0	•	0~0
•	8	3 9 5.0	5 0.5	5 4.0	5 4.5	5 4.8		0
	9	8 5 2.1	9 5.3	7 8.5	8 2.5	8 3.5	-	0~0
*	10	3 9 5.8	0 1.6	5 4.6	5 5.0	5 5.2		0
~	11	1 2 5 4.3	1 1 5.2	6 8.8	8 0.5	8 5.5	-	0
•	12	1 0 5 1.3	1 0 8.9	6 5.3	7 5.4	B 0.5	•	0

(e) 発明の効果等